

51

Int. Cl. 2:

**C 07 D 307/88**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**BEST AVAILABLE COPY**

**DE 26 30 927 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 30 927**

21

Aktenzeichen: P 26 30 927.3

22

Anmeldetag: 9. 7. 76

43

Offenlegungstag: 19. 1. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Phthalidcarbonsäure-(5)

71

**Anmelder:** BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

**Erfinder:** Nohe, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Mekcenheim; Hannebaum, Heinz, 6700 Ludwigshafen

**DE 26 30 927 A 1**

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalidcarbonsäure-(5),  
dadurch gekennzeichnet, daß man Trimellithsäureanhydrid  
in einer wäßrigen Lösung bei Temperaturen unter 100°C  
elektrochemisch hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man das Trimellithsäureanhydrid in einer wäßrig-ammoniak-  
alischen Lösung elektrolysiert.

BASF Aktiengesellschaft



BASF Aktiengesellschaft

2630927

Unser Zeichen: O.Z. 32 081 Hee/P

6700 Ludwigshafen, den 06.07.1976

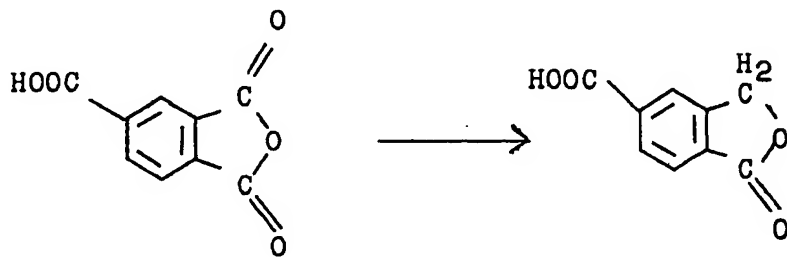
Verfahren zur Herstellung von Phthalidcarbonsäure-(5)

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalidcarbonsäure-(5), bei dem man Trimellithsäureanhydrid in wäßriger Lösung elektrochemisch hydriert. Phthalidcarbonsäure-(5) ist ein interessantes Zwischenprodukt z.B. für den Wirkstoff- und Farbensektor sowie für Kondensationsprodukte, insbesondere für Lackharze.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Phthalidcarbonsäure-(5) sind umständlich und verlaufen über mehrere Stufen. So läßt sich Phthalidcarbonsäure z.B. dadurch gewinnen, daß man den Dimethylester der  $\Delta$  1,4-Dihydroterephthalsäure und Oxalsäureester zu Phthalid-dicarbonsäureester-(3,5) kondensiert und dieses Kondensationsprodukt einer thermischen Behandlung bei 240°C unterwirft (s. B. 36, 843).

Es wurde nun gefunden, daß man Phthalidcarbonsäure-(5) vorteilhaft herstellen kann, wenn man Trimellithsäureanhydrid in einer wäßrigen Lösung bei Temperaturen unter 100°C elektrochemisch hydriert.

Nach dem neuen Verfahren läßt sich Trimellithsäureanhydrid in einem Schritt und in guten Ausbeuten und hoher Selektivität in Phthalidcarbonsäure-(5) überführen:



Die als Katholyt zu verwendende wäßrige Lösung des Trimellithsäureanhydrids hat einen Gehalt an Trimellithsäureanhydrid von

etwa 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.%. Vorzugsweise enthält sie außerdem wäßriges Ammoniak mit einem Ammoniakgehalt von bis zu 20, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.%. Der Katholyt kann außerdem z.B. bis zu 50 Gew.% mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten. Das sind z.B. Alkohole, wie Methanol, Äthanol; Äther, wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Amide, wie Dimethylformamid oder Nitrile, wie Acetonitril. Der Katholyt kann auch z.B. bis zu 20 Gew.% Ammoniumsalze, wie Ammoniumcarbonat enthalten; sein pH-Wert sollte vorteilhaft über 7 betragen.

Als Anolyt verwendet man zweckmäßigerweise wäßrige Mineralsäuren, vorzugsweise wäßrige Schwefelsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer üblichen Elektrolysezelle durchgeführt werden. Bevorzugt werden Zellen benutzt, bei denen der Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, z.B. aus porösem Ton oder einer handelsüblichen Ionenaustauschermembran, getrennt sind, wie in einer Zelle vom Filterpressentyp mit plattenförmigen bipolaren Elektroden. Als Diaphragma eignen sich besonders Kationenaustauschermembranen, vor allem solche des fluorhaltigen Typs.

Man führt die elektrochemische Hydrierung z.B. bei Temperaturen zwischen 10 und 95°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C durch.

Die Kathoden bestehen zweckmäßig aus Metallen mit genügend hoher Wasserstoffüberspannung (negativer als -0,5 Volt), wie Quecksilber, Blei, Cadmium, Antimon. Blei hat sich dabei als besonders geeignet erwiesen. Die Kathodenoberfläche kann zum Erhöhen der aktiven Oberfläche strukturiert sein.

Als Anoden verwendet man die aus der Literatur bekannten Anodenmaterialien, wie Graphit, Mangandioxid, Edelmetalle, mit Edelmetalloxiden dotiertes Titan, bevorzugt jedoch Bleidioxid.

Die Stromdichte bei der Elektrolyse beträgt z.B. 1 bis 30 A/dm<sup>2</sup>, insbesondere 3 bis 15 A/dm<sup>2</sup>.

- 3 -

O.Z. 32 081

- 4 -

2630927

Zur Erzielung einer hohen Kathodenaktivität mit hoher Stromausbeute und hohem Umsatz im kontinuierlichen Dauerbetrieb kann es von Vorteil sein, wenn man den Gleichstrom nach bestimmten Elektrolyseperioden, z.B. nach 0,5 bis 10 Stunden für z.B. 0,5 bis 3 Minuten abstellt und die Elektroden dabei über diesen Zeitraum kurzschließt.

Nach der Elektrolyse arbeitet man z.B. so auf, daß man den Elektrolyseauszug zur Isolierung der Phthalidcarbonsäure zur Trockene einengt und den Rückstand in Wasser aufnimmt und mit Mineralsäure ansäuert. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

#### Beispiel

Zu einer Lösung von 36 g Ammoniumcarbonat in 400 g 25%igem Ammoniakwasser gibt man unter Rühren 250 g Trimellithsäureanhydrid. Bis zum vollständigen Lösen der Suspension gibt man anschließend noch 1500 g Wasser hinzu. Die Lösung wird über ein Vorratsgefäß kontinuierlich durch eine Elektrolysezelle vom Filterpressentyp gepumpt. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine fluorhaltige Kationenaustauschermembran getrennt. Die Kathode besteht aus Blei, sie hat eine Oberfläche von  $2,3 \text{ dm}^2$ . Die Anode besteht aus Bleioxid auf Blei. Der Anolyt besteht aus 5%iger Schwefelsäure. Die Stromdichte beträgt  $5 \text{ A/dm}^2$ ; die Reaktionstemperatur  $24^\circ\text{C}$ . Nach 20 Stunden Elektrolysedauer, wobei der Gleichstrom nach jeder Stunde abgeschaltet und die Zelle für 1 Minute kurzgeschlossen wurde, ist die Reaktion beendet. Zur Aufarbeitung wird der Elektrolyseauszug in einem Umlaufverdampfer im Vakuum bei  $80^\circ\text{C}$  bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit 50%iger Schwefelsäure bei  $80^\circ\text{C}$  versetzt. Danach wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und auf  $5^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Man erhält 225 g reine Phthalidcarbonsäure-(5) vom Schmelzpunkt  $227$  bis  $228^\circ\text{C}$ . Der Umsatz beträgt 100 %, die Selektivität 89,5 %.

- 4 -